

5

COMPOSITION DE LAINE MINERALE

10 La présente invention concerne le domaine des laines minérales artificielles. Elle vise plus particulièrement les laines minérales destinées à fabriquer des matériaux d'isolation thermique et/ou acoustique.

Elle s'intéresse plus particulièrement aux laines minérales du type laine de roche, c'est-à-dire dont les compositions chimiques entraînent
15 une température de liquidus élevées et une grande fluidité à leur température de fibrage, associées à une température de transition vitreuse élevée.

Conventionnellement, ce type de laine minérale est fibré par des procédés de centrifugation dits « externes », par exemple du type de ceux
20 utilisant une cascade de roues de centrifugation alimentées en matière fondue par un dispositif de distribution statique, comme décrit notamment dans les brevets EP-0 465 310 ou EP-0 439 385.

Le procédé de fibrage par centrifugation dit « interne », c'est-à-dire ayant recours à des centrifugeurs tournant à grande vitesse et percés
25 d'orifices, est par contre conventionnellement réservé au fibrage de laine minérale de type laine de verre, schématiquement de composition relativement riche en oxydes alcalins et à faible taux d'alumine, de température de liquidus moins élevée et dont la viscosité à la température de liquidus est plus grande que celle de la laine de roche ou
30 de basalte. Ce procédé est notamment décrit dans les brevets EP-0 189 354 ou EP-0 519 797.

Des solutions techniques permettant d'adapter le procédé de centrifugation interne au fibrage de la laine de roche sont connues

notamment de WO- 93/02977, par la modification de la composition du matériau constitutif des centrifugeurs et de leurs paramètres de fonctionnement. Cette adaptation permet dès lors de combiner des propriétés qui n'étaient jusque-là inhérentes qu'à l'un ou l'autre des deux types de laine, roche ou verre. Ainsi, la laine de roche obtenue par centrifugation interne est d'une qualité comparable à de la laine de verre, avec un taux d'infibrés moindre que de la laine de roche obtenue conventionnellement. Elle conserve cependant les deux atouts liés à sa nature chimique, à savoir un faible coût de matières chimiques et une tenue en température élevée.

Aux critères de qualité et de faisabilité industrielle et économique, s'étant ajouté depuis quelques années celui d'un caractère biodégradable de la laine minérale, à savoir la capacité de celle-ci à se dissoudre rapidement en milieu physiologique, en vue de prévenir tout risque pathogène potentiel lié à l'accumulation éventuelle des fibres les plus fines dans l'organisme par inhalation, une composition de laine minérale de type roche adaptée en conséquence a été proposée dans WO 00/17117. Cette composition, détaillée ci-dessous, se caractérise par l'association d'un taux d'alumine élevé avec une quantité d'alcalins (R_2O : soude et potasse) élevée :

SiO_2	39-55%, de préférence 40-52%
Al_2O_3	16-27%, de préférence 16-25%
CaO	3-35%, de préférence 10-25%
MgO	0-15%, de préférence 0-10%
Na_2O	0-15%, de préférence 6-12%
K_2O	0-15%, de préférence 3-12%
R_2O ($Na_2O + K_2O$)	10-17%, de préférence 12-17%
P_2O_5	0-3%, notamment 0-2%
Fe_2O_3 (fer total)	0-15%
B_2O_3	0-8%, de préférence 0-4%
TiO_2	0-4%

où MgO est compris entre 0 et 5 % lorsque $R_2O \leq 13,0\%$.

Ce choix de composition qui privilégie la capacité de dissolution en milieu physiologique, se traduit en fait par un affaiblissement du caractère réfractaire de la laine de roche, qui est susceptible de limiter ses propriétés à très haute température.

- 5 Dans un mode de réalisation, les compositions possèdent des taux d'oxyde de fer compris entre 5 et 12 %, notamment entre 5 et 8%, ce qui peut permettre d'obtenir une tenue au feu des matelas de laine minérale, propriété typique de la laine de roche traditionnelle.

10 Toutefois, cette propriété n'est pas illustrée : seules figurent des informations sur la température d'annealing, qui est indicative du domaine de température de service du matériau, mais pas du comportement au feu à très haute température (de l'ordre de 1000 °C).

15 La présente invention a pour but de procurer un domaine de compositions de laines minérales du type roche, dans lequel les propriétés à haute température, plus particulièrement la résistance au feu, sont maximisées, tout en conservant un caractère biodégradable et une capacité à être fibrée par centrifugation interne.

L'invention a pour objet une laine minérale susceptible de se dissoudre dans un milieu physiologique, qui comprend les constituants
20 ci-après selon les pourcentages pondéraux suivants :

SiO ₂	39-44%, de préférence 40-43%
Al ₂ O ₃	16-27%, de préférence 16-26%
CaO	6-20%, de préférence 8-18%
MgO	1-5%, de préférence 1-4,9%
Na ₂ O	0-15%, de préférence 2-12%
K ₂ O	0-15%, de préférence 2-12%
R ₂ O (Na ₂ O + K ₂ O)	10-14,7%, de préférence 10-13,5%
P ₂ O ₅	0-3%, notamment 0-2%
Fe ₂ O ₃ (fer total)	1,5-15%, notamment 3,2-8%
B ₂ O ₃	0-2%, de préférence 0-1%
TiO ₂	0-2%, de préférence 0,4-1%

(Dans toute la suite du texte, tout pourcentage d'un constituant de la composition doit se comprendre comme un pourcentage pondéral).

La composition selon l'invention repose sur l'association d'un taux d'alumine élevé, compris entre 16 et 27 %, de préférence supérieur à 17 % et/ou de préférence inférieur à 25 %, pour une somme d'éléments formateurs, silice et alumine, comprise entre 57 et 75 %, de préférence supérieur à 60 % et/ou de préférence inférieur à 72 %, avec une quantité d'alcalins (R_2O : soude et potasse) relativement élevée mais limitée entre 10 et 13,5 %, avec de la magnésie en quantité au moins égale à 1%.

Bien que ces compositions puissent sembler proches de compositions connues de WO- 00/17117, elles présentent un comportement à très haute température remarquablement amélioré.

Sans vouloir être lié par une quelconque théorie scientifique, il semblerait que ce domaine de composition permette de faire nucléer des germes de cristallisation à basse température, qui provoqueront l'apparition / la croissance de cristaux à une température suffisamment basse où le ramollissement ou le frittage du matériau n'a pas encore pu être effectif. On peut penser que, en faisant cristalliser des composants plus fusibles que la composition vitreuse globale, la viscosité du verre résiduel augmente et les forces de surface à l'œuvre pour le frittage ne sont plus assez importantes pour l'emporter sur les forces de cohésion visqueuse.

De préférence, l'alumine est présente à raison de 17 à 25,5%, notamment 20 à 25%, en particulier de 21 à 24,5 % en poids, notamment de l'ordre de 22 à 23 ou 24% %.

Avantageusement, une bonne réfractarité peut être obtenue en ajustant la teneur en magnésie, notamment à au moins 1,5%, en particulier 2%, notamment supérieure ou égale à 2,5% ou 3 %. Une teneur élevée en magnésie est favorable à un effet cristallisant à basse température qui s'oppose à la baisse de viscosité généralement observée à température élevée, et empêche donc le frittage du matériau.

Une sélection de composition avantageuse consiste à prévoir une quantité minimale requise de magnésie d'autant plus grande que la quantité d'alumine est faible.

Ainsi, lorsque l'alumine est présente à raison d'au moins 22 % en poids, la quantité de magnésie est de préférence d'au moins 1%,
5 avantageusement de l'ordre de 1 à 4 %, de préférence de 1 à 2%, en particulier de 1,2 à 1,6 %. La teneur en alumine est de préférence limitée à 25% pour conserver une température de liquidus suffisamment basse. Lorsque l'alumine est présente en plus faible quantité, par exemple de
10 l'ordre de 17 à 22 %, la quantité de magnésie est de préférence d'au moins 2 %, notamment de l'ordre de 2 à 5%.

La chaux est avantageusement présente à des teneurs comprises entre 9,5 et 20%, de préférence entre 10 et 18%, et de manière encore plus préférée de 11 à 16 %.

15 La quantité totale de chaux et de magnésie peut être avantageusement de l'ordre de 14 à 20 %, notamment de 15 à 19%.

La quantité totale d'oxydes alcalino-terreux (chaux, magnésie, oxydes de baryum et de strontium) est de préférence comprise entre 10 et 20%, notamment de 12 à 18%.

20 La quantité de silice est avantageusement de l'ordre de 40 à 43% en poids, et plus particulièrement de 41 à 42%.

Selon des modes de réalisation de l'invention, le taux d'alcalin est de préférence inférieur ou égal à 13,2 % , voire à 13,0%, notamment de l'ordre de 10 à 12,5 %, en particulier 10,2 à 12% ou moins. La soude,
25 comme la potasse, peuvent être chacune présente à raison de 3 à 9 % en poids.

Dans cette plage de teneurs en alcalins, il se révèle avantageux de choisir un rapport de proportions entre les alcalins et l'alumine, tel que le rapport molaire R_2O / Al_2O_3 est inférieur à 1, en particulier à 0,9,
30 notamment d'au plus 0,8, en particulier d'au plus 0,75.

Lorsque le rapport molaire est supérieur à 0,9 , il est préférable que la teneur en magnésie soit suffisamment élevée pour produire un effet cristallisant à basse température, par exemple d'au moins 2%, ou

d'au moins 2,5%, faute de quoi on obtiendrait des températures de transition vitreuse trop faibles, avec un effet néfaste sur le comportement à très haute température.

Un rapport molaire R_2O / Al_2O_3 inférieur à 0,9 produit un effet favorable sur la réfractarité, en particulier à basse température, donc sur le point de ramollissement et la température de frittage.

Dans ce domaine de compositions, on conserve néanmoins un écart suffisamment important entre la température correspondant à la viscosité du fibrage et la température de liquidus de la phase qui cristallise et ainsi de bonnes conditions de fibrage.

L'oxyde de fer présent dans la composition a un impact positif sur la nucléation ou la croissance de germes à basse température tout en limitant le liquidus. Cependant, sa quantité est de préférence limitée pour ne pas pénaliser la biosolubilité en milieu acide. Selon un mode de réalisation préférée de l'invention, les compositions possèdent des taux d'oxyde de fer compris entre 2 et 6 %, de préférence de l'ordre de 3 à 6%.

L'oxyde de titane procure un effet très sensible sur la nucléation à haute et à basse température de spinelles dans la matrice vitreuse. Une teneur de l'ordre de 1 % ou moins peut se révéler avantageuse.

P_2O_5 peut être utilisé, à des teneurs comprises entre 0 et 3 %, notamment entre 0,1 et 1,2 % pour augmenter la biosolubilité à pH neutre.

D'autres oxydes tels que BaO , SrO , MnO , Cr_2O_3 , ZrO_2 , peuvent être présents dans la composition, chacun jusqu'à des teneurs de 2% environ.

La différence entre la température correspondant à une viscosité de $10^{2,5}$ poises (decipascal.seconde), notée $T_{log\ 2,5}$ et le liquidus de la phase qui cristallise, notée T_{Liq} est de préférence d'au moins $10^\circ C$. Cette différence, $T_{log\ 2,5} - T_{Liq}$ définit le "palier de travail" des compositions de l'invention, c'est-à-dire, la gamme de températures dans laquelle on peut fibrer, par centrifugation interne tout particulièrement. Cette différence s'établit de préférence à au moins 10, 20 ou $30^\circ C$, de préférence $40^\circ C$ et même à plus de $50^\circ C$, notamment plus de $100^\circ C$.

Les compositions sont bien adaptées au procédé de fibrage par centrifugation interne, avec une viscosité à la température de 1400°C de plus de 70 poises, notamment de l'ordre de 75 à 250 poises.

5 Les compositions suivant l'invention ont des températures de transition vitreuse élevées, notamment supérieures à 600°C, en particulier supérieures ou égales à 650°C. Leur température d'anéaling (notée $T_{\text{Annealing}}$, connue également sous le nom de "température de recuisson") est largement supérieure à 600°C, notamment de l'ordre de 670°C ou plus, souvent de 700°C ou plus.

10 La résistance au feu de produits peut être qualifiée par une mesure de retrait et/ou de déformation par fluage du produit à une température au dessus de 700°C jusqu'à 1000°C.

Elle est assez bien corrélée à la mesure du retrait par frittage à haute température sur poudre fine compactée. Les compositions selon
15 l'invention se caractérisent par un retrait à 700°C de moins de 40% , notamment de l'ordre de 20 à 40%, ou mieux de moins de 20%, et par un retrait à 800°C de moins de 90% , notamment de l'ordre de 75 à 90%, ou mieux de moins de 75% .

Les laines minérales, comme mentionnées plus haut, présentent
20 un niveau de biosolubilité satisfaisant notamment à pH acide. Elles présentent ainsi généralement une vitesse de dissolution, notamment mesurée sur la silice, d'au moins 30, de préférence d'au moins 40 ou 50 ng/cm² par heure mesurée à pH 4,5 selon une méthode similaire à celle décrite dans la norme NF T 03-410.

25 Ce type de composition, à taux d'alumine et à taux d'alcalins élevés peut être avantageusement fondue dans des fours verriers à flamme ou à énergie électrique.

L'invention concerne également l'utilisation de la laine minérale décrite ci-dessus dans des systèmes constructifs résistants au feu.

30 On appelle « systèmes constructifs résistants au feu » des systèmes, comprenant généralement des assemblages de matériaux, notamment à base de laine minérale et de plaques métalliques, susceptibles de retarder de manière efficace la propagation de la chaleur

ainsi que d'assurer une protection aux flammes et gaz chauds et de conserver une résistance mécanique lors d'un incendie.

Des tests normalisés définissent le degré de résistance au feu, exprimé notamment comme le temps nécessaire pour qu'une
5 température donnée soit atteinte du côté opposé du système constructif soumis à un flux de chaleur, dégagé par exemple par la flamme d'un brûleur ou un four électrique.

On considère qu'un système constructif présente une capacité à résister au feu satisfaisante, notamment s'il est susceptible de répondre
10 aux exigences d'un des essais suivants :

- test pour porte coupe-feu : essais sur plaques de fibres minérales tel que défini dans la norme allemande DIN 18 089 – Teil 1 (ou équivalent).
- Comportement au feu de matériau et d'éléments pour la
15 construction tel que défini dans la norme allemande DIN 4102 (ou équivalent). On considère notamment la norme DIN 4102 – Teil 5 pour les tests en grandeur nature afin de déterminer la classe de résistance au feu, et/ou la norme DIN 4102 – Teil 8 pour les tests sur échantillons avec un petit banc d'essai.
- Test selon l'essai normalisé OMI A 754 (18) (ou équivalent) qui
20 décrit les exigences générales de essais de résistance au feu pour les applications de type « marine », notamment les cloisonnements de bateaux. Ces essais sont pratiqués sur de échantillons de grande taille, avec de fours de 3 m par 3 m. On
25 peut citer, par exemple, le cas d'un pont en acier où la performance requise dans le cas d'un feu côté isolant est de satisfaire le critère d'isolation thermique pendant au moins 60 minutes.

D'autres détails et caractéristiques avantageuses ressortent de la
30 description ci-après de modes de réalisation préférés non limitatifs.

Le tableau 1 ci-après regroupe les compositions chimiques d'exemples selon l'invention, où figurent également les grandeurs caractéristiques suivantes :

- la température de liquidus (T_{liq}) et les températures à laquelle la viscosité est respectivement égale à 10^3 poises (T_{log3}) et $10^{2,5}$ poises ($T_{log2,5}$), trois températures exprimées en °C
- la viscosité à 1400°C
- 5 - le retrait sur poudre à 700°C et à 800°C
- la température d'affaissement (« annealing ») et la température de transition vitreuse (T_G).

Quand la somme de toutes les teneurs de tous les composés est légèrement inférieure ou supérieure à 100%, il est à comprendre que la
10 différence d'avec 100% correspond aux impuretés/composants minoritaires qui ne sont pas toujours analysés ou pas analysables à l'état de traces et/ou n'est due qu'à l'approximation acceptée dans ce domaine dans les méthodes d'analyse utilisées.

Le test de retrait sur poudre vise à quantifier la résistance à la
15 température d'une composition par mesure de la densification de cette matière prise à l'état de poudre. Le protocole en est le suivant :

On broie 160 g de composition dans un broyeur à anneaux pendant 8 minutes, puis on tamise la poudre sur un tamis de 80 μ m d'ouverture puis sur un tamis de 40 μ m d'ouverture pendant 12 minutes.
20 On mélange la partie de poudre de granulométrie inférieure à 40 μ m à 8% en poids d'eau, et on fabrique une pastille à partir de ce mélange. On place sur un support de pressage un corps de pastilleur de diamètre 10 mm chemisé carbure de tungstène et on introduit le contre piston. On pèse et introduit 3,110g du mélange poudre / eau dans le pastilleur,
25 puis on met le piston et on positionner des entretoises de calage de hauteur 37mm entre le corps du pastilleur et la partie supérieure du piston. On presse la poudre en veillant à ce que la partie supérieure du piston soit en appui sur les entretoises. On extrait un échantillon de 28mm de haut et 10 mm de diamètre. On place l'échantillon dans un
30 four sur un support plan, et on porte le four à la température de test dans une plage de fonctionnement 700-1150°C avec une rampe de 360 °C/h. On garde le four à température d'essai pendant 16 h et on laisse refroidir. Sur l'échantillon refroidi, on mesure les diamètres supérieur et

inférieur, la hauteur moyenne, et on en déduit un retrait volumique exprimé en %. On note aussi l'aspect général de l'échantillon.

Les compositions selon ces exemples peuvent être fibrées par centrifugation interne, notamment selon l'enseignement du brevet WO 5 93/02977 précité.

Leurs paliers de travail, définis par la différence $T_{\text{Log } 2,5} - T_{\text{Liq}}$ sont largement positifs, notamment supérieurs à 50°C, voire même 100°C, et même supérieurs à 150°C.

Les températures de liquidus sont peu élevées, notamment 10 inférieures ou égales à 1200°C et même 1150°C.

Les températures correspondant à des viscosités de $10^{2,5}$ poises ($T_{\text{Log } 2,5}$) sont compatibles avec l'utilisation d'assiettes de fibrage haute température notamment dans les conditions d'usage décrites dans la demande WO 93/02977.

15 Les compositions préférées sont notamment celles où $T_{\text{Log } 2,5}$ est inférieur à 1350°C, de préférence inférieur à 1300°C.

	COMP 1	COMP 2	EX 1	EX 2	EX 3	EX 4	EX 5	EX 6	EX 7
SiO ₂	45,7	42,4	42	41,9	43,3	42,4	42	43	43,1
Fe ₂ O ₃	7,4	4,8	5,4	5	5	5,1	4,73	5	5
Al ₂ O ₃	18,75	23,3	23,2	23,4	22,85	22,8	23,2	23	22,8
CaO	12	14,5	14,8	13,2	13,6	12,6	12,3	12,6	11,8
MgO	0,69	0,6	1,18	2,15	2,2	3,07	3,1	3,15	4
Na ₂ O	7,8	7,23	6,32	6,18	6,7	5,96	7,04	6,85	6,18
K ₂ O	5,1	4,84	4,51	5,25	4	5,08	5,3	4	5,54
B ₂ O ₃	0				0			0	0
BaO	0,4	0,35	0,28	0,32	0,33	0,3	0,33	0,34	0,33
P ₂ O ₅	0,13	0,14	0,48	0,75	0,13	0,76	0,14	0,13	0,14
TiO ₂	0,46	0,77	0,74	0,88	0,75	0,83	0,86	0,76	0,75
R ₂ O = Na ₂ O + K ₂ O	12,9	12,07	10,83	11,43	10,49	11,04	12,34	10,85	11,72
R ₂ O / Al ₂ O ₃ (mol)	0,979	0,735	0,659	0,677	0,661	0,671	0,747	0,678	0,709
T Liquidus	1147	1167	1140	1167	1170	1154	1204	1134	1174
T log 3	1209		1178	1204	1196	1197	1189	1195	1197
T log 2,5	1294		1274	1284	1279	1277	1279	1279	1281
T log 2,5 – T liq	147		134	117	109	123	75	145	107
Viscosité 1400 °C			82,790	85,038		77,938	82,936	81,283	83,980
Frittage % à 700 °C	52	25	16	18	20	19	18	29	20
Frittage % à 800 °C	81	91	75	52	65	53	54		
T annealing	675	692	709	707	697	707	696		
T _g	635	655	669	659	656	656	653		

TABLEAU 1

	EX 8	EX 9	EX 10	EX 11	EX 12	EX 13	EX 14	EX 15	EX 16	EX 17
SiO ₂	43,1	43	41,7	41,5	40,5	41,9	41,5	40,9	41,5	42,1
Fe ₂ O ₃	5	5	4,87	5,18	4,6	4,5	5	4,43	5,3	4,7
Al ₂ O ₃	22,9	23,35	24,5	24,5	24,9	23,9	25,8	24,7	25,25	23,5
CaO	11,75	10	14,3	14,17	13,7	13,25	12,4	12,5	10,17	13,22
MgO	4,2	4,2	1,1	1,65	2,02	2,075	3	3,06	5,15	2,05
Na ₂ O	6,8	6,6	5,15	5,15	5,27	5	6,3	4,43	6,35	6,88
K ₂ O	4	3,9	5,9	5,16	6	6,35	4	6,84	4,5	5,23
B ₂ O ₃	0	1,5					0		0	
BaO	0,3	0,35	0,34	0,4	0,34	0,32	0,4	0,29	0,35	0,31
P ₂ O ₅	0,13	0,13	0,16	0,63	0,76	0,75	0,1	0,75	0,11	0,14
TiO ₂	0,76	0,84	0,93	0,33	0,98	0,73	0,27	0,99	0,27	0,84
R ₂ O = Na ₂ O + K ₂ O	10,8	10,5	11,05	10,31	11,27	11,35	10,3	11,27		12,11
R ₂ O / Al ₂ O ₃ (mol)	0,678	0,646	0,607	0,574	0,609	0,632	0,570	0,595		0,723
T Liquidus	1156	1175	1167	1194	1182		1154	1220		1164
T log 3	1190	1194	1217	1211	1199		1214			1194
T log 2,5	1273	1279	1298	1293	1285		1297			1284
T log 2,5 – T liq	117	104	131	99	103		143			120
Viscosité 1400 °C	77,485	83,590	97,884	91,400	86,480		97,263	89,6		87,190
Frittage % à 700°C	23	21	10	10	14	15	16	11	14	21
Frittage % à 800 °C			75	41	39	63		38		56
T annealing			722	712	710	713		714		698
T _g			677	675	669	667		671		659

TABLEAU 1 suite

Les compositions des exemples 2, 10, 11 , ainsi que de l'exemple comparatif 2 sont utilisées pour fabriquer un matelas de laine minérale par la technique de centrifugation interne. Les caractéristiques des fibres et de matelas obtenus sont reportés dans le tableau 2 ci-après. A partir de la composition de l'exemple comparatif 2, deux matelas de structures différentes ont été fabriqués, nommés respectivement « COMP 2 » et « COMP 2bis ».

La finesse des fibres est exprimée de différentes manières dans ce tableau. Lorsque cette grandeur est exprimée en l/min, il s'agit d'une mesure effectuée selon le procédé de mesure de la finesse de fibres minérales décrit dans la demande WO 03/098209. Les autres finesses sont des valeurs de « micronaire » mesurées sur 5g de fibres selon un protocole décrit dans la norme DIN 53941 ou ASTM D 1448.

Des échantillons de ces matelas sont prélevés et soumis à un test de stabilité thermique à très haute température dans lequel on mesure l'affaissement des échantillons conformément à la procédure définie sous le projet de norme « Matériaux isolants : stabilité thermique » (Insulating materials : Thermal stability) tel qu'il est proposé par NORDTEST (NT FIRE XX- NORDTEST REMISS N°1114-93). Un échantillon de matériau isolant (notamment de 25 mm de hauteur et de 25 mm de diamètre) est introduit dans un four qui permet l'observation de l'affaissement de l'échantillon en fonction de la température au contact de l'échantillon. La température du four croît de 5°C par minute, à partir de la température ambiante, jusqu'à environ 1000°C ou plus.

On nomme « épaisseur relative » l'épaisseur résiduelle de l'échantillon mesurée à une température donnée, rapportée à l'épaisseur initiale de l'échantillon (à température ambiante). On nomme « taux d'affaissement » la valeur : $1 - \text{« épaisseur relative »}$, à la température donnée.

On représente en **figure 1** l'évolution de l'épaisseur relative de 4 échantillons de laine minérale en fonction de la température. On constate que l'échantillon de l'exemple comparatif 2 s'affaisse rapidement à partir

de 720 °C à 800°C, et que l'épaisseur relative est inférieure à 25 % après 850°C.

En outre, une observation visuelle de l'échantillon après test montre une déformation prononcée, de forme tronconique, avec un diamètre en partie haute de 6 mm et en partie basse de 14 mm.

Les échantillons de laine minérale selon l'invention présentent un affaissement nettement réduit, en conservant mieux leur forme avec moins de perte dimensionnelle radiale par rapport au début du test.

	EX 2	EX 10	COMP 2bis	EX 11	COMP 2
Finesse des fibres	12,9 l/min	12,5 l/min	13,1 l/min	3,3/5g	3,1 /5g
Densité (kg/m ³)	43,3	56,4	52,0	52,2	34,3
T° (°C)	960	980	930	930	920
% affaissement	63	60	78	59	75
Diam haut (mm)	15	11	6	16	9
Diam bas (mm)	21	20	14	22	19

TABLEAU 2

10

Il convient de noter que les laines minérales selon l'invention s'appliquent en particulier à des systèmes constructifs tels que décrits ci-dessus, mais trouvent aussi des applications sous toutes les formes connues de matériau isolant destiné à équiper des organes en condition extrême, comme notamment des conduites industrielles surchauffées.

Ainsi, l'invention concerne également des produits isolants sous forme notamment de matelas, rouleaux, panneaux, coquilles. En particulier, l'invention a pour objet un produit en forme de coquille pour l'isolation de conduites, notamment industrielles, comprenant de la laine minérale telle que définie dans la présente demande, dont les fibres présentent un diamètre moyen inférieur ou égal à 4 µm, qui a une densité de 40 à 100 kg/m³, et un taux de liant de l'ordre de 4 à 7 % en poids.

REVENDICATIONS

1. Laine minérale susceptible de se dissoudre dans un milieu physiologique, **caractérisée en ce qu'elle** comprend les constituants ci-après selon les pourcentages pondéraux suivants :
- 5
- | | |
|---|----------------------------------|
| SiO ₂ | 39-44%, de préférence 40-43% |
| Al ₂ O ₃ | 16-27%, de préférence 16-26% |
| CaO | 6 -20%, de préférence 8-18% |
| MgO | 1-5%, de préférence 1-4,9% |
| Na ₂ O | 0-15%, de préférence 2-12% |
| K ₂ O | 0-15%, de préférence 2-12% |
| R ₂ O (Na ₂ O + K ₂ O) | 10-14,7%, de préférence 10-13,5% |
| P ₂ O ₅ | 0-3%, notamment 0-2% |
| Fe ₂ O ₃ (fer total) | 1,5-15%, notamment 3,2-8% |
| B ₂ O ₃ | 0-2%, de préférence 0-1% |
| TiO ₂ | 0-2%, de préférence 0,4-1% |
2. Laine minérale selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** la teneur en CaO est comprise entre 9,5 et 20%, de préférence entre 10 et 18%.
3. Laine minérale selon l'une des revendications précédentes,
- 10 **caractérisée en ce qu'elle** contient de 20 à 25% d'alumine.
4. Laine minérale selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'elle** contient au moins 2% , notamment de l'ordre de 2 à 5%, de MgO, quand l'alumine est présente à raison de moins de 22%, notamment de 17 à 22%, **et en ce qu'elle** contient de 1 à 4%, de
- 15 préférence de 1 à 2%, de MgO quand l'alumine est présente à raison d'au moins 22 % en poids.
5. Laine minérale selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le taux d'alcalin est de préférence inférieur ou égal à 13,0 % , notamment de l'ordre de 10 à 12,5 %, en particulier 12%
- 20 ou moins.

6. Laine minérale selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le rapport molaire R_2O / Al_2O_3 est inférieur à 0,9, notamment d'au plus 0,8, en particulier d'au plus 0,75.

5 7. Laine minérale selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'elle** contient de 2 à 6% d'oxyde de fer.

8. Laine minérale selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'elle** contient 1% ou moins d'oxyde de titane.

10 9. Laine minérale selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'elle** a une viscosité à la température de 1400°C de plus de 70 poises, notamment de l'ordre de 75 à 250 poises .

10. Laine minérale selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** sa composition présente un retrait à 700°C de moins de 40% et un retrait à 800°C de moins de 90%.

15 11. Utilisation d'une laine minérale selon l'une des revendications précédentes, dans des systèmes constructifs résistant au feu ou des isolants employés à haute température.

1/1

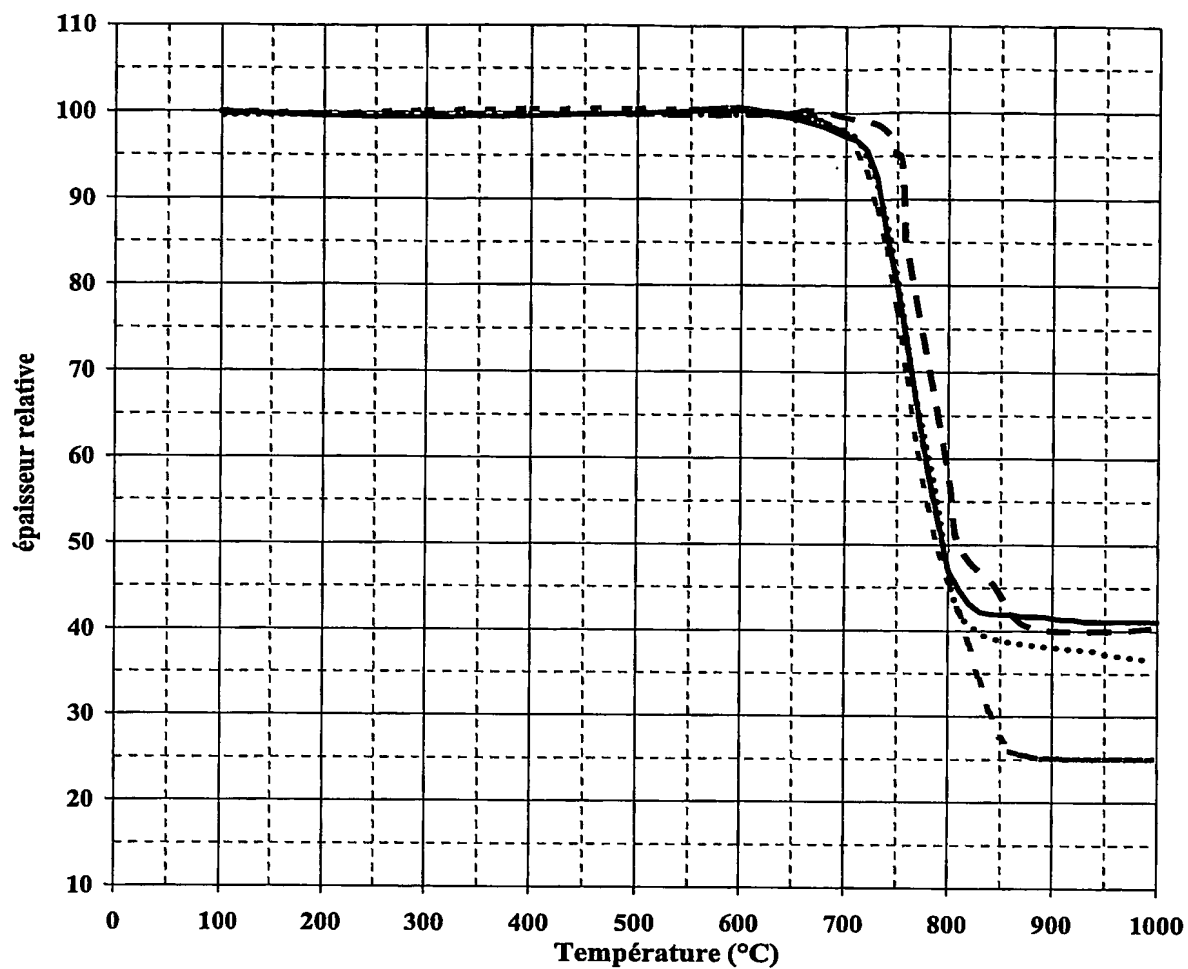


Fig. 1

— Ex 11

..... Ex 2

- - - Ex Comp 2

- . - . Ex 10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Intern Application No
 PCT/FR2004/050480

 A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C03C13/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
 EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 01/68546 A (SAINT GOBAIN ISOVER ; LEHUEDE PATRICE (FR); BERNARD JEAN LUC (FR); VIG) 20 September 2001 (2001-09-20) examples 35,36,40,42	1-11
A	WO 00/17117 A (ISOVER SAINT-GOBAIN; BERNARD, JEAN-LUC; LAFON, FABRICE; VIGNESOULT, SE) 30 March 2000 (2000-03-30) cited in the application examples 35,36,40	1-11



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 February 2005

Date of mailing of the international search report

22/02/2005

Name and mailing address of the ISA

 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Somann, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern

Application No

PCT/FR2004/050480

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0168546	A	20-09-2001	FR 2806402 A1	21-09-2001
			AT 284369 T	15-12-2004
			AU 4426601 A	24-09-2001
			BR 0109339 A	24-06-2003
			CA 2403014 A1	20-09-2001
			CN 1418176 T	14-05-2003
			CZ 20023138 A3	17-12-2003
			DE 60107665 D1	13-01-2005
			EA 4869 B1	26-08-2004
			EP 1265821 A1	18-12-2002
			WO 0168546 A1	20-09-2001
			HR 20020663 A2	31-12-2004
			HU 0300172 A2	28-07-2003
			JP 2003527287 T	16-09-2003
			NO 20024362 A	12-09-2002
			PL 357221 A1	26-07-2004
			SK 13242002 A3	03-06-2003
			US 2003181306 A1	25-09-2003
			ZA 200206447 A	26-02-2004
WO 0017117	A	30-03-2000	FR 2783516 A1	24-03-2000
			AT 275103 T	15-09-2004
			AU 771722 B2	01-04-2004
			AU 5629399 A	10-04-2000
			BR 9906953 A	03-10-2000
			CA 2310119 A1	30-03-2000
			CN 1288449 T	21-03-2001
			CZ 20001826 A3	15-08-2001
			DE 69919835 D1	07-10-2004
			EP 1032542 A1	06-09-2000
			WO 0017117 A1	30-03-2000
			HR 20000305 A1	30-04-2001
			HU 0100226 A2	28-05-2001
			JP 2002526364 T	20-08-2002
			NO 20002515 A	16-05-2000
			NZ 504682 A	25-10-2002
			PL 340588 A1	12-02-2001
			SI 1032542 T1	31-12-2004
			SK 7352000 A3	18-01-2001
			TR 200001408 T1	21-11-2000
			US 6284684 B1	04-09-2001

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demr :ernationale No
PC1/rk2004/050480

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C03C13/06

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C03C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 01/68546 A (SAINT GOBAIN ISOVER ; LEHUEDE PATRICE (FR); BERNARD JEAN LUC (FR); VIG) 20 septembre 2001 (2001-09-20) exemples 35,36,40,42	1-11
A	WO 00/17117 A (ISOVER SAINT-GOBAIN; BERNARD, JEAN-LUC; LAFON, FABRICE; VIGNESOULT, SE) 30 mars 2000 (2000-03-30) cité dans la demande exemples 35,36,40	1-11

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

9 février 2005

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

22/02/2005

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Somann, K

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs au : titres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR2004/050480

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 0168546	A	20-09-2001	FR 2806402 A1	21-09-2001
			AT 284369 T	15-12-2004
			AU 4426601 A	24-09-2001
			BR 0109339 A	24-06-2003
			CA 2403014 A1	20-09-2001
			CN 1418176 T	14-05-2003
			CZ 20023138 A3	17-12-2003
			DE 60107665 D1	13-01-2005
			EA 4869 B1	26-08-2004
			EP 1265821 A1	18-12-2002
			WO 0168546 A1	20-09-2001
			HR 20020663 A2	31-12-2004
			HU 0300172 A2	28-07-2003
			JP 2003527287 T	16-09-2003
			NO 20024362 A	12-09-2002
			PL 357221 A1	26-07-2004
			SK 13242002 A3	03-06-2003
			US 2003181306 A1	25-09-2003
			ZA 200206447 A	26-02-2004
WO 0017117	A	30-03-2000	FR 2783516 A1	24-03-2000
			AT 275103 T	15-09-2004
			AU 771722 B2	01-04-2004
			AU 5629399 A	10-04-2000
			BR 9906953 A	03-10-2000
			CA 2310119 A1	30-03-2000
			CN 1288449 T	21-03-2001
			CZ 20001826 A3	15-08-2001
			DE 69919835 D1	07-10-2004
			EP 1032542 A1	06-09-2000
			WO 0017117 A1	30-03-2000
			HR 20000305 A1	30-04-2001
			HU 0100226 A2	28-05-2001
			JP 2002526364 T	20-08-2002
			NO 20002515 A	16-05-2000
			NZ 504682 A	25-10-2002
			PL 340588 A1	12-02-2001
			SI 1032542 T1	31-12-2004
			SK 7352000 A3	18-01-2001
			TR 200001408 T1	21-11-2000
			US 6284684 B1	04-09-2001